

**BREVET D'INVENTION**

P.V. n° 65.645

N° 1.500.048

Classification internationale :

**Procédé de marquage de lubrifiants.**

COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE résidant en France (Seine).

Demandé le 15 juin 1966, à 16<sup>h</sup> 15<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 25 septembre 1967.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 44 du 3 novembre 1967.)

(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)

La présente invention due aux travaux de MM. Charles BONDY, Gérard ROBIN et Jean-Pierre VIDAL de la société l'Atome Industriel a pour objet un procédé de marquage de lubrifiants en vue notamment de l'identification et du contrôle de ces lubrifiants. Certains lubrifiants de qualité peuvent faire l'objet de contre-façons et certaines huiles de commande sont quelquefois utilisées au-delà de la date de péremption. Il peut en résulter des litiges sur le plan commercial. Le procédé visé par la présente invention devrait pouvoir faciliter d'éventuelles expertises en fournissant un moyen rapide d'identification de lots d'huile.

Le procédé utilisé jusqu'ici est un marquage chimique par traceurs analysables par spectrophotométrie d'absorption et spectrophotométrie de flamme. Ce procédé n'est, toutefois, ni sélectif, ni d'une grande sensibilité ni enfin d'une mise en œuvre très rapide.

Le procédé conforme à l'invention comprend les étapes d'incorporation au lubrifiant d'au moins un élément traceur et d'activation de cet élément par irradiation neutronique.

L'élément traceur qui est incorporé à l'huile, doit présenter un certain nombre de conditions qui peuvent être résumées ainsi :

Emettre une activité induite maximale après une irradiation de durée minimale ;

Avoir une période de préférence courte ;

Présenter une bonne sélectivité d'analyse par rapport aux éléments présents dans l'huile et par rapport aux impuretés en particulier (Ba, Ca, Na, Cl, Al) qui sont fortement activables et relativement abondants.

Conformément à l'invention, on utilise de préférence comme éléments traceurs le dysprosium, l'hafnium et l'indium. Ces éléments présentent des spectres  $\gamma$  bien résolus par rapport aux huiles et bien résolus entre eux, et sont de

ce fait facilement identifiables. Les propriétés nucléaires de ces éléments sont consignées dans le tableau suivant :

| Éléments    | Isotope actif       | Périodes | Énergies principales |
|-------------|---------------------|----------|----------------------|
|             |                     |          | KeV                  |
| Dysprosium. | 165 <sub>Dy</sub>   | 2,3 h    | 47,5 et 93           |
|             | 165 <sub>m Dy</sub> | 85 s     | 46 et 108            |
| Hafnium ..  | 179 <sub>Hf</sub>   | 19 s     | 56                   |
|             |                     |          | 215                  |
| Indium .... | 116 <sub>In</sub>   | 54 mn    | 400                  |
|             |                     |          | 1 080                |
|             |                     |          | 1 270                |

Pour faciliter l'incorporation d'éléments traceurs à des quantités importantes d'huile, il est avantageux de préparer tout d'abord une solution mère concentrée d'éléments traceurs que l'on dilue ensuite avec l'huile que l'on désire marquer.

Dans un exemple de préparation d'une solution mère de dysprosium, on est parti d'un nitrate de dysprosium qui a été dissous à chaud dans le tributylphosphate, lequel est directement miscible à l'huile. On a préparé d'une manière analogue des solutions mères d'hafnium et d'indium. Les oxydes de ces deux éléments ont été mis en solution aqueuse sous forme d'oxinate. Les solutions ont ensuite été évaporées jusqu'à siccité et les oxinates dissout dans du tricresylphosphate en présence de mercaptobenzothiazol. Ces solutions sont directement miscibles aux huiles. Leurs teneurs en éléments traceurs sont généralement comprises entre 0,1 et 0,5 %.

Les solutions mères d'éléments traceurs sont

additionnées aux huiles, dans des proportions telles, que la teneur de l'élément traceur dans les huiles soit de l'ordre de 2‰. Des teneurs inférieures de l'ordre de 0,4‰ sont toutefois encore suffisantes pour assurer un traçage convenable.

Il faut cependant tenir compte de l'évolution de la teneur de l'élément traceur dans l'huile. La diminution de la concentration de l'élément traceur observée est fonction en particulier de la nature, des conditions et de la durée d'utilisation de l'huile. Elle est faible pour une huile de moteur mais plus importante pour une huile pour commande hydraulique.

Une teneur de l'ordre de 2‰ d'élément traceur assure une marge suffisante par rapport aux limites de sensibilité.

L'identification des huiles est obtenue par une simple analyse qualitative. Un échantillon de l'huile à identifier contenant l'élément traceur est soumis à une irradiation neutronique. La comparaison du spectre  $\gamma$  de cet échantillon avec le spectre de l'élément traceur et d'une huile témoin irradiés dans les mêmes conditions permet l'identification de l'huile.

La figure 1 montre le spectre  $\gamma$  d'une huile de moteur usagée après irradiation sous un flux de  $4,5.10^{12}$  n/cm<sup>2</sup>/s pendant 20 secondes et la figure 2 le spectre  $\gamma$  d'une huile usagée identique marquée au dysprosium et irradiée dans les mêmes conditions que l'huile non marquée. Sur la figure 2 un pic à 0,046 MeV indique la présence de dysprosium et permet de conclure à l'identité des deux huiles.

L'incorporation d'éléments traceurs peut être réalisée très facilement à l'échelle industrielle sans exiger de phase de fabrication supplémentaire. La fabrication des lubrifiants pour lesquels le traçage peut être envisagé, comporte des additions de produits et des mélanges d'huiles différentes. Ces opérations nécessitent une phase de malaxage qui permet la dispersion et l'homogénéisation des produits. Une addition supplémentaire peut donc s'intégrer sans aucune difficulté dans le processus de fabrication d'une huile.

Le marquage des huiles par le procédé

conforme à l'invention peut être utilisé à d'autres fins qu'à celle d'une simple identification. Le procédé peut être appliqué en vue du contrôle de l'étanchéité d'un circuit.

Certains circuits hydrauliques comportent des ensembles complexes avec des connexions de circuits et des vannes à passages multiples. Différentes parties de circuits peuvent avoir des caractéristiques qui exigent l'utilisation de qualités d'huiles différentes. Ces différentes parties de circuits ne doivent pas communiquer que ce soit par fuite ou par défaut de montage afin que soient maintenues les propriétés des différentes huiles. Le procédé conforme à l'invention permet de détecter des pollutions réciproques de l'ordre de 1% et même moins.

#### RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet un procédé de marquage de lubrifiants caractérisé en ce qu'il comprend les points suivants pris seuls ou en combinaison :

1° Le procédé comprend les étapes d'incorporation au lubrifiant d'au moins un élément traceur et d'activation de cet élément traceur ;

2° Les éléments traceurs sont choisis dans le groupe constitué par le dysprosium, l'hafnium et l'indium ;

3° Les teneurs en éléments traceurs dans les lubrifiants sont de l'ordre de 2‰ ;

4° L'incorporation de l'élément traceur est effectuée par dilution d'une solution mère de l'élément traceur avec l'huile que l'on désire marquer ;

5° La solution mère de dysprosium est préparée par dissolution à chaud du nitrate de dysprosium dans le tributylphosphate ;

6° Les solutions mères d'hafnium et d'indium sont préparées par dissolution dans l'eau des oxydes de ces éléments sous forme d'oxinate, par évaporation jusqu'à sécheresse de la solution obtenue et par dissolution des oxinates dans le tricresylphosphate en présence de mercapto-benzothiazol.

COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE

Par procuration :

BREVATOME

